

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-296081

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

C25C 1/20
C02F 1/461
G03C 5/00

(21)Application number : 08-093906

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : FLEURY ISABELLE

(30)Priority

Priority number : 95 9504942

Priority date : 19.04.1995

Priority country : FR

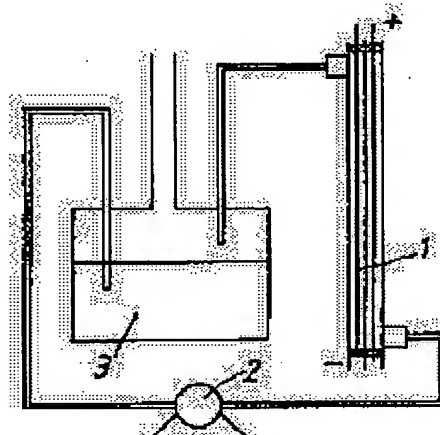
(54) METHOD FOR ELECTRO-OXIDATION OF PHOTOGRAPHIC SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make reducible the amount of an antifoaming agent at the time when electro-oxidizing used photographic developer in a single-chamber electrolytic cell with platinum anode and cathode by specifying the conditions of the current at the start of the electrolysis.

SOLUTION: Used photographic developer is charged in a bath 3, fed by pump 2 and electro-oxidized in electrolytic cell 1, thus lowering COD. A current which does not exceed 50% of the maximum current density of the electrolysis is supplied at the start of the electrolysis. At the start of the electrolysis, the current is maintained at 4 to 6 A/dm² for at least 10% of the time required for reducing COD to be 2 g/L.

Subsequently, the current is maintained at 9 to 11 A/dm² for 10 to 20% of the time required for reducing the COD to be 2 g/L. And subsequently the current is raised to the maximum level of 12 to 20 A/dm². The electrolysis carried out in a battery consisting of coaxial platinum anode and cathode of titanium or stainless steel. The quantity of the foam formed is reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-296081

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 C	1/20		C 2 5 C	1/20
C 0 2 F	1/461		G 0 3 C	5/00 A
G 0 3 C	5/00		C 0 2 F	1/46 1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-93906

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(31) 優先権主張番号 9 5 0 4 9 4 2

(32) 優先日 1995年4月19日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 イザベル フルーリー

フランス国, 71100 シャロン スクール
サオヌ, リュ デュ マルシャ ドウラ
ットル ドゥ タシニユイ, 25ビス

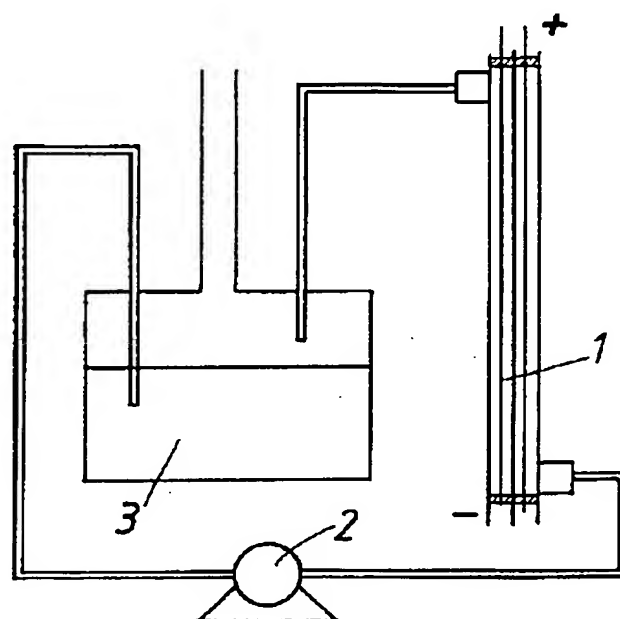
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 写真溶液の電気酸化方法

(57) 【要約】

【課題】 電気分解電池内で、高いCODを有する写真廃液の電気酸化の間に形成される泡の量を減少させる。

【解決手段】 少なくとも1個の白金アノード及び少なくとも1個のカソードからなる電気分解電池内で、使用済み写真溶液、特にX線フィルム用の現像液を含む写真溶液の電気分解による処理方法。本発明により、電流密度プロフィールが使用され、電気分解の開始時の電流密度は電気分解電流の最大密度の50%を越えない。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 使用済み写真又は X 線現像液を含む水溶液からなる写真溶液を、少なくとも 1 個の白金アノード及び少なくとも 1 個のカソードを含む単室電気分解電池内で電気酸化に付すこととなり、電気分解電流の最大密度の 50% を越えない密度を有する電気分解電流を、電気分解の開始時に適用することを特徴とする写真溶液の電気酸化方法。

【請求項 2】 電気分解電流の最大密度の 50% を越えない密度を有する電気分解電流を、2 g/L の COD を得るために必要な時間の少なくとも 10% の間適用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 電気分解電流の最大密度が 12~20 A/dm² である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 電気分解の開始時に適用される電気分解電流の密度が、2 g/L の COD を得るために必要な時間の少なくとも 10% の間 4~6 A/dm² であり、次いで急激に 12~20 A/dm² の最大値に到達させ、その後一定に保持する請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】 電気分解の開始時に、2 g/L の COD を得るために必要な時間の少なくとも 10% の間適用される電気分解電流密度が 4~6 A/dm² であり、次いで 2 g/L の COD を得るために必要な時間の 10%~20% の間、連続的に又は段階的に 12~20 A/dm² の値に到達させ、その後一定に保持する請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】 電気分解の開始時に適用される電気分解電流密度が、2 g/L の COD を得るために必要な時間の少なくとも 10% の間 4~6 A/dm² であり、次いで 2 g/L の COD を得るために必要な時間の 10%~20% の間 9~11 A/dm² であり、次いで 12~20 A/dm² の最大値に到達させ、その後電気分解の終わりまで一定に保持する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 電気分解を、同軸の白金アノード及びチタン又はステンレススチールカソードからなる開電池内で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 電気分解を、白金アノード及びチタン又はステンレススチールカソードのスタックからなる開電池内で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 電気分解の開始時に、30~50% の水を写真溶液に添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 写真製品の現像液の電気酸化のために用いる請求項 1~9 の何れか 1 項に記載の方法の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、使用済み写真現像液を分解して高い化学的酸素要求量 (COD) に寄与する成分を除去するための、使用済み写真現像液の電気分解による処理方法に関する。更に詳しくは、本発明は X 線製品用の現像液の電気酸化に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 米国特許第 5, 160, 417 号及びその分割出願である米国特許第 5, 277, 775 号には、現像液、漂白浴及び定着浴からなる写真廃液の処理システムが記載されている。これらの 3 種の廃液は別々の領域で処理されている。例 1 は現像液を含有する廃液の処理に関するものである。10 倍に希釈した後、ソーダを使用してその pH を 10 に調整し、この廃液を、白金アノード及びステンレススチールカソードを含有する電池内で電気分解に付している。次いで、水酸化バリウムを添加することによって、形成された硫酸塩を除去する。COD は 68, 000 ppm から 36 ppm に落ちる。即ち、99% の低下である。この方法の欠点は、廃液を希釈すること及び電気分解の後で追加の脱硫酸工程を有することが必要なことである。

【0003】 米国特許第 3, 998, 710 号には、現像主薬及び少なくとも 10% の定着剤の混合物を含む写真廃液から銀を回収した後、電気酸化する方法が記載されている。これらの現像主薬及び定着剤の混合物の電気分解で遭遇する問題点は、基本的に定着剤として使用されるチオ硫酸アンモニウムが存在することに帰因している。この方法に於いて、溶液に塩化物/炭酸塩、塩化物/炭酸塩/ヨウ化物又は塩化物/炭酸塩/ヨウ素酸塩のイオン混合物の 1 種を添加することによって、そして電気分解の間にソーダを添加することによって、4~10 の pH で、白金アノード及びステンレススチールカソードで電気分解が行われる。出発時の pH が 4 より低いと、定着剤に含有されているチオ硫酸塩の酸化の間に多量の硫黄が生成し、カソードの腐食及び塩素の発生が生じる。pH が 10 よりも高いと、アンモニアが放出され、電解液の粘度が上昇し、多数の泡が形成され、それによって廃液の分解が遅くなり、この方法を実施することを困難にする。この方法は 20 時間かけて COD の 99% 低下を起こさせることが可能である。この方法は現像液のみを含有する写真溶液には適用しない。

【0004】 写真又は X 線現像液を含有するもののような、多数の活性化学化合物からなり、高い COD を有する写真廃液の電気酸化方法に伴う多数の問題点及び欠点が存在している。第一の問題点は、電気分解の間の電極の殆どの腐食である。即ち、腐食に対して良好な耐性を有するために最も一般的に使用されている白金ベースの電極では、白金の一部が環境中に廃棄される溶液に見出される。実際に、電気分解の後で、溶液中の白金の濃度は十分高く、コスト上の理由で及び廃液中の白金の量を制限するために、後処理により又は連続的に溶液から白金を回収することが必要である。

【0005】 写真廃液の電気酸化に伴う他の問題点は、電気分解中の多量の泡の形成である。この問題点は、20 g/L より高い COD を有する廃液で特に顕著である。この問題点は、110 g/L より高い COD を有す

50

(3)

3

ることができ、電気分解時間を妥当な程度に留めるために使用される高い電流密度を必要とする、X線フィルム用の現像液の処理の間に非常に面倒になる。

【0006】この泡は、現像の間に写真又はX線製品から抽出される化合物及び電気分解の間に発生するガス（本質的に水素及び酸素）が存在することに起因する。これは固体残渣を残し、固体残渣は装置内に沈着し、装置を閉塞し得る。それで泡を含有するために十分なデッドスペースを有する電気分解電池を使用すること又は泡の形成を制限するために多量の消泡剤を使用することが必要である。しかし、消泡剤はCODに寄与する有機物であり、その存在は溶液中の白金の量を増加させるという二次効果を有しているため、消泡剤の添加は最低量まで減少させることが望ましい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】それで本発明の目的の一つは、少なくとも1個の白金アノード及び少なくとも1個のカソードからなる電気分解電池内で、高いCODを有する写真廃液の電気酸化の間に、泡の形成を避けるために使用される消泡剤の添加を減少させることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この問題点は、使用済み写真又はX線現像液からなる水溶液を、少なくとも1個の白金アノード及び少なくとも1個のカソードからなる単室電気分解電池内での電気酸化に付す方法であって、電気分解の開始時に適用される電気分解電流の密度が、電気分解電流の最大密度の50%を越えないことを特徴とする方法によって解決される。

【0009】

【発明の実施の形態】「電気分解の開始」は、「2g/LのCODを得るために必要な時間の少なくとも10%の間」を意味することを意図している。しかしながら、低電流密度での電気分解時間は、電気分解の期間を長くしないように、できるだけ短くすべきである。実際には、2g/LのCODを得るために必要な時間の10%～20%、好ましくは10%～15%である。この時間は、電気酸化に付される溶液に依存して、各場合で専門家により決定することができる。

【0010】驚くべきことに、電気分解の開始のみが低電流密度で行われるとき、電気分解の期間は実質的に増加せず、泡の量は少ない。それで消泡剤の添加を減少させるか又は省略することができる。これにより、溶液中に溶解される白金の量の増加が避けられる。

【0011】下記の記載に於いて、添付する図面を参照する。本発明に於いて、電気酸化に付す写真溶液には、白黒又はカラー現像液が含有されている。本発明は、更に詳しくは、X線フィルム用の現像液のような110g/Lより高くてもよい非常に高いCODを有する現像液を含有する溶液に関する。これらの現像液は、ヒドロキノ

4

ン、ジエチレングリコール、フェニドン、グルタルアルデヒド、酢酸、錯化剤、亜硫酸塩及び塩基からなっている。本発明により有用である電流密度プロファイルは、電流密度が電気分解の開始時には比較的強く、次いで急速に最大値に到達し、その後一定のままであるものである。

【0012】表示として、ほぼ2g/LのCODを得るために必要な時間の少なくとも10%の間適用される低電流密度の値は、4～6A/dm²である。この低い値から最大値までの推移は急激であってよいが、これは好ましくはほぼ2g/LのCODを得るために必要な時間の10%～20%の比較的短い時間に亘って段階的に又は徐々に行われる。例えば、9～11A/dm²の電流密度での平らな段階をもくろむことができる。次いで12～20A/dm²の最大電流密度を適用することによって電気分解を続ける。これらの条件下でほぼ2g/LのCODを得るための電気分解の合計時間は8時間を越えない。

【0013】本発明により、BASF社によって上市されているPluronic（登録商標）シリーズからのもの、好ましくはPluronic-31R1 Polyol（登録商標）（メタノール溶液のポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとの序列コポリマー）のようなノニオン性界面活性剤のような消泡剤を使用することができる。しかしながら、本発明に於いては、消泡剤を使用するならば、これは泡の形成を避けるために必要な最低量で使用する。この量は消泡剤の効力により及びその濃度により変わる。例えば、本発明の条件下では、純粋な使用されるPluronic-31R1 Polyol（登録商標）消泡剤の量は、全ての電気分解が一定の最大電流密度で行われるとき1mL/処理廃液Lである代わりに、0.15mL/処理廃液L以下である。

【0014】好ましくは、電気分解の開始時に、電気分解中に生じる損失を補償するために30～50%の水が写真溶液に添加される。この水の添加によって、塩による溶液の濃縮及び電池内での塩の析出が防がれる。本発明による方法及び装置を、図1及び2の態様を基にして説明する。電解液を形成する現像液が装置内の閉ループ内で循環している。この電解液は最初はその全部が膨張（expansion）槽（3）内に存在している。電気分解電池（1）と膨張槽（3）との間の電解液の循環は、ぜん動ポンプ（2）によって行われる。

【0015】一つの態様により、電気分解電池は、フィルタープレスのように交互に重ねられ、絶縁ジョイントによってお互いに分離されている数個の白金アノードと数個のチタン又はステンレススチールカソードとからなる、図1に示すような閉電池である。好ましくは、カソードの数はアノードの数よりも1ユニット多い。電解液の循環は電極と平行であり、頂部から底部の方に起こっている。他の態様により、電気分解電池は、膨張した金

(4)

5

風から作られた同軸電極からなる、図2に示すような開電池である。アノードは白金から作られ、カソードはチタン又はステンレススチールから作られている。電解液の循環は底部から頂部の方に電極を貫通して起こっている。

【0016】膨張槽(3)によって、電解液の体積の貯蔵及び変動が可能になる。膨張槽には電解液の温度が40℃を越えないようにする二重ジャケットが設けられている。使用する場合は、消泡剤は好ましくは電気分解の開始時に、膨張槽の中に入れる。膨張槽の出口に、吸着性物質、例えば活性炭を含有するカートリッジのような、電気分解の間に形成される揮発性有機化合物(VOC)及びハロゲン化有機化合物(VOX)を捕捉するための装置(図示せず)が存在している。揮発性化合物の蒸発及び飛沫同伴を制限するために、冷却剤を膨張槽に添加することができる。

【0017】膨張槽の空気入口(図示せず)によって、爆発の危険を示すガス(水素及び酸素)を、それが大気中に放出される前に希釈することが可能になる。最後に、電気分解の後の溶液にはアノードから生じた残留量の金属がまだ含有されており、これはカートリッジ(図示せず)の吸着剤、キレート剤又はイオン交換樹脂に通すことによって回収される。

【0018】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0019】例1

この例に於いて、医療X線用フィルムの現像処理用のRP X-OMAT(登録商標)現像液の電気分解を、異なった電流密度プロファイルで行う。RP X-OMAT(登録商標)現像液の最初のCODは126 g/Lである。

【0020】閉電気分解電池は、電極間の距離が最大2.5mmで、フィルタープレスのように交互に重ねられた2個のアノード及び3個のカソードからなっている。外側のカソードは板の形状のチタンカソードであり、中央のカソードは膨張金属から作られたチタンカソードである。アノードは、膨張金属の形態で純粋な白金によって覆われたSHOWA(登録商標)チタンアノードである。電極の合計動作表面積は10.5 dm²である。電解液は電極に平行に循環している。この電気分解電池は0.4~2リットルの体積の溶液を処理することが可能である。

【0021】膨張槽からくる現像液は、1000 mL/分の速度で電池内に送られる。電解液の温度は40℃より低く保持されている。0.15 mL/Lの純粋なPluronic-31R1 Polyol(登録商標)消泡剤を電気分解の開始時に含有させる。

【0022】電気分解は定電流様式で行い、電流強度は

6

図3の電流密度プロファイルに従って変化する。対応する電圧はほぼ4~5ボルトのままである。図3は、時間の関数としての電流密度を示す。泡の形成を制限する電流密度プロファイルは電流密度プロファイル2, 3, 4及び5である。電流密度プロファイル1は非常に多数の泡を形成させる。図4は、クーロン/溶液mLで表わされる電気量の関数としての、瞬間CODの初期CODに対する比(COD_t/COD_i)の自然対数として表すCODの低下を示す。使用される電流密度プロファイルがどれであっても、同じCODを得るために、等価量の電気を使用しなくてはならないことがわかる。

【0023】電流密度プロファイル1, 2及び4について、電気分解の時間は実際に同じであることが、図5からわかる。電流密度プロファイル3及び5はより長い電気分解時間に相当し、これは50時間を越えるので、電流密度プロファイル5の場合には受け入れられない。

【0024】例2

この例に於いては、RP X-OMAT(登録商標)現像液をX線フィルムの迅速現像処理で使用される現像液RA-30(登録商標)で置き換える以外は、方法は例1に於けるものと同じである。RA-30(登録商標)の初期CODは118 g/Lである。図6は、電流密度プロファイル2がRP X-OMAT(登録商標)及びRA-30(登録商標)について使用されるとき、時間の関数としてのCODの低下を示す。CODの低下の結果は2種の現像液について非常に類似していることがわかる。

【0025】例3

この例に於いては、操作が最大電流密度で連続的である電流密度プロファイル1の場合に必要な消泡剤の量を、本発明による電流密度プロファイル2の場合と比較する。これらの二つのプロファイルは図3に示されている。泡の形成を防止するために、少なくとも1 mL/LのPluronic-31R1 Polyol(登録商標)消泡剤が、操作を13.6 A/dm²の一定電流密度で8時間行う電流密度プロファイル1で使用するために必要である。電気分解の終わりでの溶液中の白金の量は76 mg/Lである。

【0026】電流密度プロファイル2の場合に、操作は、5.33 A/dm²の電流密度で1時間、次いで10 A/dm²の電流密度で1時間、次いで13.6 A/dm²の電流密度で6時間行う。泡の形成を防止するために、僅かに0.15 mL/LのPluronic-31R1 Polyol(登録商標)消泡剤を使用することが必要である。電気分解の終わりでの溶液中の白金の量は45 mg/Lである。この例は、本発明による電流密度プロファイルが、消泡剤の添加を可能にし、その結果溶液中の白金の量を制限することができることを示している。

【0027】例4

50

(5)

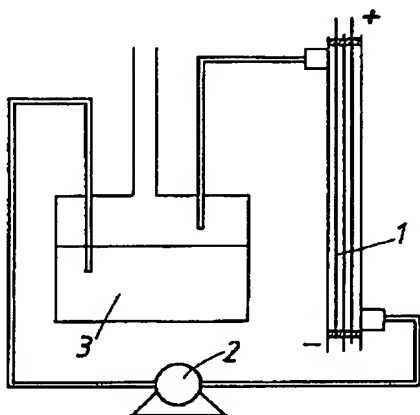
7

この例に於いては、RP X-OMAT（登録商標）現像液の電気分解を開電気分解電池及び閉電気分解電池で行う。閉電気分解電池は例1で使用したものである。これは1.19Lの溶液を処理することが可能である。溶液の流速は1000mL/分である。この開電気分解電池は、膨張金属から作られた5個の電極、即ち2個のアノード及び3個のカソードからなっている。電極の合計動作表面積は7.5dm²である。これは0.85Lの溶液を処理することができる。電解液の循環は底部から頂部の方に起こる。溶液の流速は1000mL/分である。

【0028】両方の場合に、電気分解の時間は8時間であり、処理する溶液の体積に関する電気の量は同一であり、電流密度プロファイルはプロファイル2である。図7は、開電気分解電池及び閉電気分解電池での、時間の関数としてのRP X-OMAT（登録商標）現像液のCODの低下を示す。

【0029】両方の形式の電気分解電池について非常に類似した結果が得られる。両方の場合に、CODの低下は、 $2500C/mL$ の電気の量について99%（ $\ln COD_t / COD_i = -4.6$ ）より大きい。この例は開電池及び閉電池が同等によく使用できることを示している。閉電池は、溶液のオーバーフローを防ぎ、水の蒸発、そのために塩の濃縮を制限し、電気分解ガスを安全

【図1】



8

に回収することが可能であるという利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】閉電気分解電池からなる、電気酸化用に使用される装置の略図を示す。

【図2】開電気分解電池を示す。

【図3】電気分解時間の関数としての電流密度プロファイルを示す。

【図4】図3の電流密度プロファイルについて、電気量の関数としての現像液RP X-OMAT（登録商標）のCODの低下を示す。

【図5】図3の電流密度プロファイルについて、時間の関数としてのRP X-OMAT（登録商標）のCODの低下を示す。

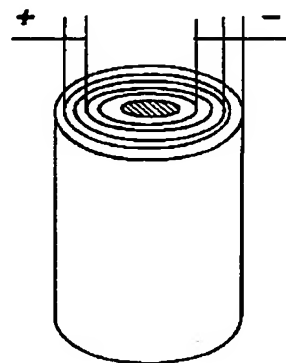
【図6】現像液RP X-OMAT（登録商標）及びRA30（登録商標）について、電流密度プロファイル2について時間の関数としてのCODの比較低下を示す。

【図7】開電気分解電池及び閉電気分解電池について、時間の関数としてのRP X-OMAT（登録商標）現像液のCODの比較低下を示す。

【符号の説明】

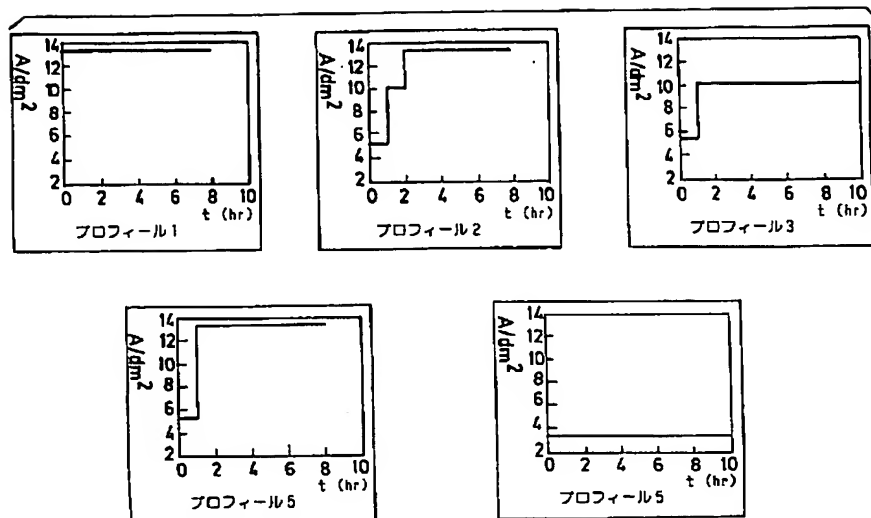
- 1…電気分解電池
- 2…ぜん動ポンプ
- 3…膨張槽

【図2】

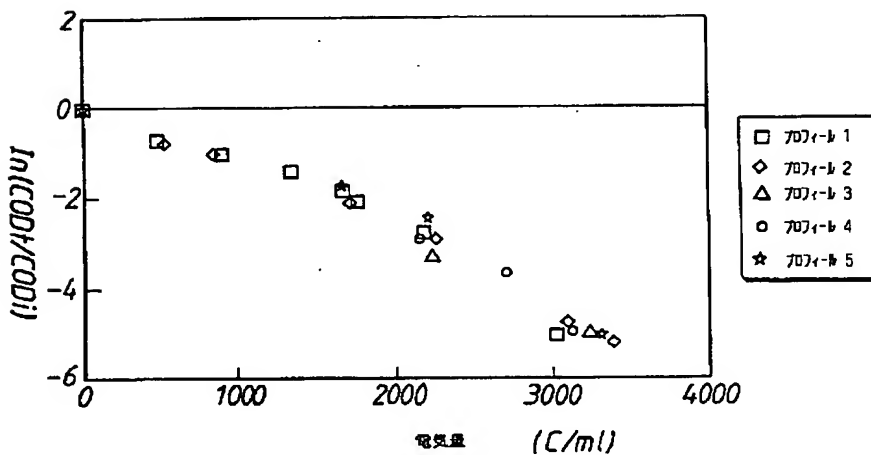


(6)

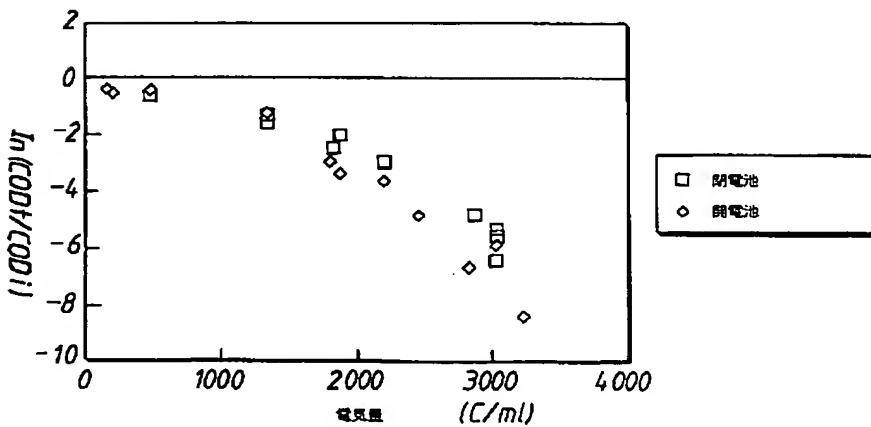
【図3】



【図4】

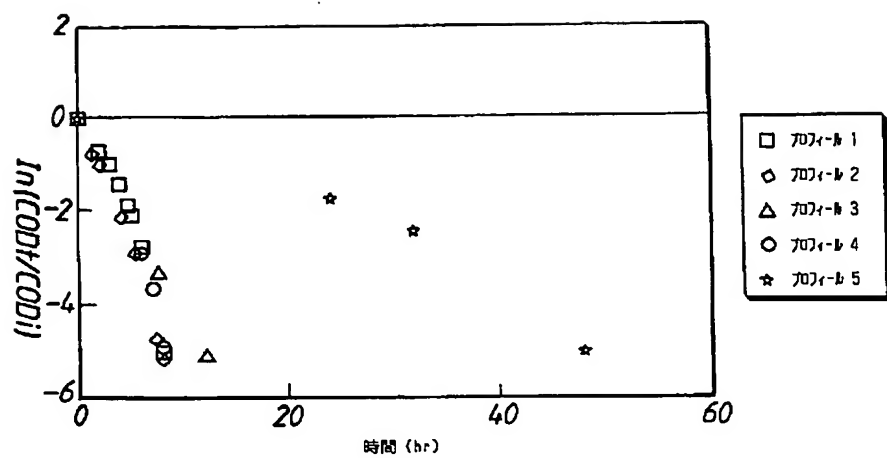


【図7】



(7)

【図5】



【図6】

